Zur Kenntnis

der

Derivate des Diketohydrinden.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 26. Juli 1893

von

Felix Nathanson

aus Berlin.

Opponenten:

Herr stud. rer. techn. Max Splett.
» cand. med. Franz Nachtwey.
» Dr. med. Max Guttmann.

Berlin 1893.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Meinem lieben Vater

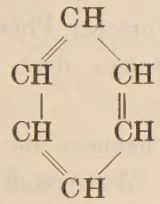
in Verehrung und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

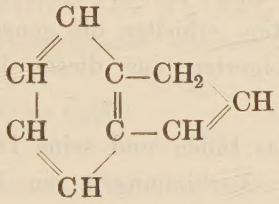
https://archive.org/details/IA41535707_0271

Einleitung.

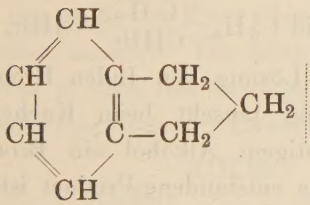
Das β-Phenyl-α-γ-diketohydrinden leitet sich ab vom Hydrinden und Inden; das sind Kohlenwasserstoffe, welche ihrer Constitution nach insofern zwischen dem Benzol und Naphtalin stehen, als sie, mit dem Benzolkern combiniert, einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring enthalten:



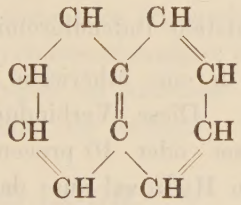
Benzol



Inden



Hydrinden



Naphtalin.

I. Inden und Derivate.

Den Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe, das Inden, haben erst in neuerer Zeit Krämer und Spilker [1]) aus den höher siedenden Anteilen des Steinkohlenteers in

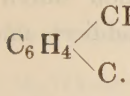
[1]) Ber. XXII, 3276.

der Weise isoliert, dass sie in der zwischen 176°—182° übergehenden Fraction Pikrinsäure auflösten, welche mit dem Inden ein schwer lösliches Pikrat bildet, während sie mit dem gleichzeitig anwesenden Naphtalin eine absolut unlösliche Verbindung eingeht. Durch Destillation mit Wasserdampf und wiederholte Bindung an Pikrinsäure wurden schliesslich aus 10 kg Rohbenzol 2 kg reines Inden erhalten. Es stellt ein wasserhelles Oel dar vom Siedepunkt 178°—179° [179.5—180.5 corr.] und vom specifischen Gewicht 1.040 bei 15°. Durch concentrierte Schwefelsäure verwandelt es sich in ein dem Inden isomeres Harz, das in den ursprünglichen Körper nicht zurückverwandelt werden konnte. Durch Oxydation erhielten die genannten Forscher Phtalsäure und folgerten aus dieser Beobachtung, dass Inden vorlag.

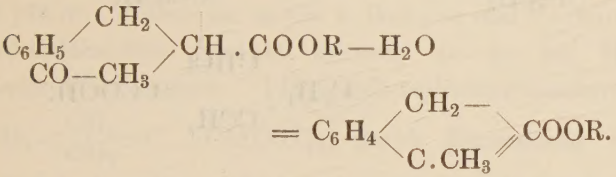
Das Inden und seine Derivate nehmen als ungesättigte Verbindungen ein Molekül Wasserstoff oder Halogen, nicht aber Halogenwasserstoff, additionell auf; so entsteht Indendibromid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CHBr\end{matrix}>CHBr$, wenn man in eine ätherische Lösung von Inden Brom einträgt. Diese Verbindung tauscht beim Kochen mit Wasser oder 10 procentigem Alkohol ein Bromatom gegen Hydroxyl aus; das entstandene Product ist offenbar Indenoxybromid $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}>CHBr$, da nach Roser's [1]) Beobachtungen das zum Phenylenrest in α-Stellung befindliche Halogen immer zuerst in Reaction tritt.

[1]) Annalen 247, 157.

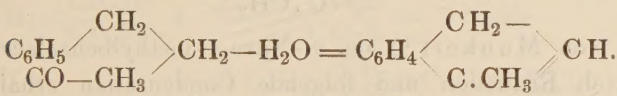
γ-Methylinden-β-carbonsäure,



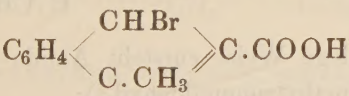
erhielt Roser[1]) durch innere Condensation des Benzylacetessigesters mittelst concentrierter Schwefelsäure:



Die Säure liefert durch Kohlensäureabspaltung Methylinden, das auch v. Miller und Rhode[2]) durch innere Condensation des Benzylaceton erhalten hatten:



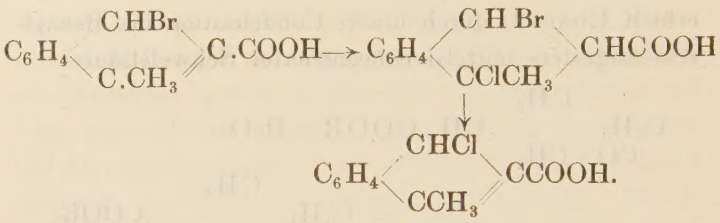
Die Ausbeute nach diesem Verfahren war jedoch so gering, dass sie die Bildung von Methylinden nur durch die schon von Roser beschriebenen Eigenschaften nachweisen konnten. Die Methylindencarbonsäure liefert mit Brom je nach den Bedingungen ein Additions- oder α-Substitutionsproduct. Lässt man auf letzteres



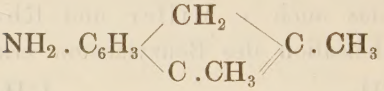
Bromwasserstoff und Holzgeist einwirken, so entsteht der zugehörige Methyläther; wendet man aber statt des Bromwasserstoffes Salzsäure an, so bildet sich auf-

[1]) loc. cit.
[2]) Ber. XXIII, 1885.

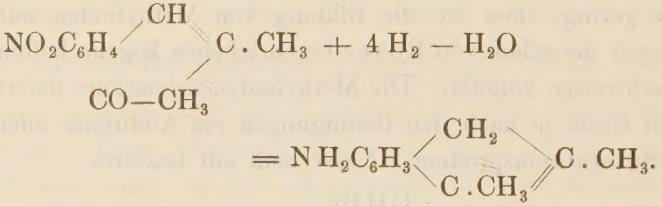
fallenderweise α-Chlor-γ-methylindencarbonsäuremethylester. Roser erklärt diese Reaction durch die Annahme, dass zunächst Salzsäure addiert und sodann Bromwasserstoff abgespalten wird.



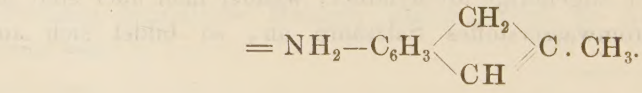
m-Amido-γ-β-dimethylinden,



ist von Munkert [1]) aus *m*-Nitro-α-methylbenzalaceton durch Reduction und folgende Condensation erhalten worden:



Auf analoge Weise entsteht Amido-β-methylinden aus Nitro-α-methylzimmtaldehyd [2]):



[1]) Ber. XXIII, 1885.

[2]) v. Miller, Ber. XXII, 1830.

2. Hydrinden und Derivate.

Das Hydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$ gewannen Krämer und Spilker[1]) aus Inden durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung. Es zeigt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0.957 und siedet bei 173.5° bis 174.5°. Früher ist es von v. Baeyer und Perkin[2]) Hydrindonaphten genannt werden, als sie zur Hydrindendicarbonsäure [Hydrindonaphtencarbonsäure], $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C.(COOH)_2$, durch Einwirkung von *o*-Xylylenbromid auf Malonsäureester und Natrium gelangten. Die Umsetzung wird durch die Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Na_2C<\begin{matrix}CO_2R\\CO_2R\end{matrix} = 2\,NaBr + C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C.(CO_2R)_2).$$

Die Dicarbonsäure geht durch Erhitzen unter Kohlensäureentwicklung in die Monocarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH.CO_2H,$$

über, die auch durch Verseifen des Acetylhydrindencarbonsäureesters[3]), $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}COCH_3\\CO_2R\end{matrix}$, entsteht.

γ-Methylhydrindencarbonsäure,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH.CH_3\end{matrix}>CHCO_2H$$

erhielt Roser[4]) durch Reduction der Methylindencarbonsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung,

---

[1]) loc. cit. [2]) Ber. XVII, 122.

[3]) von Scherks aus *o*-Xylylenbromid und Acetessigester dargestellt (Ber. XVIII, 378).

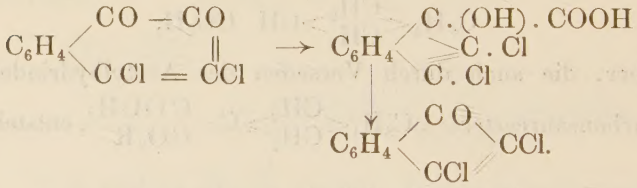
[4]) loc. cit.

das Methyliden selbst hat sich zu einem Hydrindenderivat nicht reducieren lassen.

Vom Inden und Hydrinden leiten sich zahlreiche Ketoderivate ab.

3. Indon und Derivate.

Das Indon selbst ist noch nicht bekannt; dagegen kennen wir viele seiner Derivate, die hauptsächlich nach zwei Bildungsweisen gewonnen wurden. Die erste, von Zincke[1]) entdeckt, beruht auf der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von Chlor und unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidophenole und ähnliche Verbindungen sich zunächst Ketoderivate des Naphtalins mit der Gruppe —CO—CO— oder —CO—CCl_2— bilden, die durch Oxydation gespalten werden. So entsteht, um aus den zahlreichen Arbeiten ein Beispiel herauszunehmen, aus Dichlor-β-naphtochinon zunächst Dichlorindenoxycarbonsäure und aus dieser durch Oxydation mit Chromsäure Dichlorindon, gemäss folgendem Schema:



Die zweite Darstellungsweise dieser Körpergruppe verdanken wir Roser[2]), der substituierte Zimmtsäuren vermittelst concentrierter Schwefelsäure der inneren Condensation unterwarf. Er erhielt z. B. aus Dibromzimmtsäure Dibromindon:

[1]) Ber. XIX, 2500; XX, 1265, 2890; XXI, 2379, 2719.
[2]) Annalen 247, 138, 146.

$$C_6H_5 - CBr = CBr - CO_2H = CH = C_5H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagdown CBr \diagup \end{matrix} CBr + H_2O$$

und aus Phenylpropiolsäure, in deren Chloroformlösung er Chlor einleitete, Dichlorindon.

Da beide Forscher bald die Reactionsfähigkeit in α-Stellung befindlichen Halogens erkannten, entstanden unter ihren Händen durch Austausch von Halogen gegen andere Radicale eine Reihe Indonverbindungen. Durch Addition geben die Dihalogenverbindungen die entsprechenden Tetrahalogenhydrindone, welche durch Wasser sich aufspalten und Trihalogenvynilbenzoësäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} COOH \\ CHX \,.\, CX_2 \end{matrix}$ liefern.

Monobromindon ist aus Dibrom-α-naphtol durch rauchende Salpetersäure erhalten worden [1]).

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH) = CBr \\ \qquad\qquad\quad | \\ \diagdown CBr \text{———} CH \end{matrix} - C, H, Br = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CBr \diagup \end{matrix} CH.$$

In allerneuster Zeit hat Zincke [2]) das Perchlor- oder Hexachlorindon, $CCl_4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ CCl \end{matrix} CCl$, aus Hexachloroxy-*R*-pentencarbonsäure und Wasser durch noch nicht aufgeklärte Reactionen gewonnen.

$$2\,C_6Cl_6H_2O_3 + H_2O = 3\,HCl + 3\,CO_2 + C_9Cl_6O.$$

Die Perchlorverbindung zeigt dem Dichlorindon analoge Umsetzungen; sie liefert ein Anilido- und Oxyderivat und bildet durch Addition von Chlor Perchlor-

[1]) Ber. XXII, 502 c; R. Meldola und F. Hughes (Chem. Soc. 1890).

[2]) Annalen **272**, 243—270.

hydrindon, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CCl_2\end{matrix}>CCl_2$. Perchloroxyindon reagiert mit Chlor unter Bildung von Perchlordiketohydrindon, $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CCl_2$. Löst man Perchlorindon mit Alkohol und Natronlauge, so entsteht ein Hydrat von der Formel $C_6Cl_4<\begin{matrix}C.(OH)_2\\C.(OH)\end{matrix}>CCl$. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Perchlorindon resultiert Perchlorinden, C_9Cl_8.

4. Hydrindon und Derivate.

Das-α-Hydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, liess sich durch innere Condensation aus Hydrozimmtsäure nicht gewinnen. Es ist bisher nur von Gabriel und Haussmann[1]) durch Verseifen des *o*-Cyanbenzylacetessigesters und von König[2]) durch trockene Destillation des *o*-carbonhydrozimmtsauren Kalks dargestellt worden. Es bildet farblose Krystalle, riecht phtalidartig, schmilzt bei 40° und siedet gegen 244°; sein Hydrazon schmilzt bei 120°; sein Oxim, vom Schmelzpunkt 146°, geht durch Reduction in Hydrindenamin, $C_6H_4<\begin{matrix}CH—NH_2\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, über, das mit salpetriger Säure Hydrindenalkohol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH—OH\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, liefert[3]).

[1]) Ber. XXII, 2018.

[2]) König, Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe, 62—65.

[3]) König, loc. cit. 74—80.

β-Hydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CO$, hat in jüngster Zeit Schad[1]) durch trockne Destillation von phenylendiessigsaurem Kalk dargestellt:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—COO\\CH_2—COO\end{matrix}>Ca = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CO + CaCO_3.$$

Dieses Hydrindon schmilzt bei 58°, sein Oxim bei 152°, sein Hydrazon bei 120°.

α-Hydrindonderivate sind in grosser Anzahl von v. Miller[2]) und Schülern aus Hydrozimmtsäuren, die im Kern oder in der Seitengruppe Brom, Chlor oder Methyl enthielten, durch innere Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure dargestellt worden. Bei der Operation wurde die Temperatur zwischen 145° und 170° gehalten, das Reactionsproduct auf Schnee gegossen und mit Wasserdampf abgeblasen. Die Umsetzung geht nach folgendem Schema vor sich:

$$X.C_6H_4.CH_2CH.Y.CO_2H—H_2O = XC_6H_3<\begin{matrix}CO\\CHY\end{matrix}>CH_2.$$

Nitro- und Amidogruppen in Parastellung verhinderten die Hydrindonbildung. Nach dem oben gegebenen Verfahren sind erhalten worden:

β-Methyl resp. *m*-Chlor-β-methylhydrindon aus α-Methyl resp. *m*-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure, μ-Brom resp. *p*-Brom resp. *m*-Chlorhydrindon aus *m*-Brom resp. *p*-Brom, resp. *m*-Chlorhydrozimmtsäure und *p*-Methyl resp. *m*-Methylhydrindon aus *p*-Methyl resp. *m*-Methylhydrozimmtsäure.

---

[1]) Ber. XXVI, 222.
[2]) Ber. XXI, 1887.

5. Diketohydrinden und Derivate.

W. Wislicenus[1]) erhielt bei Einwirkung von Phtalsäureester auf Essigsäureester bei Gegenwart von Natriumalkoholat Natriumdiketohydrinden-β-carbonsäureester, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C\,.\,NaCO_2C_2H_5$. Der Reactionsvorgang lässt sich bei Annahme intermediär entstandenen Benzoylessig-*o*-carbonsäurediäthylesters und folgender Alkoholabspaltung durch nachfolgende Gleichungen veranschaulichen.

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}+CH_3COOC_2H_5+NaOC_2H_5$$
$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,CHNaCOOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}+C_2H_5OH.$$
$$\text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}COCHNaCOOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}-C_2H_5OH$$
$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CHNaCOOC_2H_5.$$

Aus der wässrigen, gelb gefärbten Lösung der Natriumverbindung fällen verdünnte Säuren den freien Ester als ein Oel, das bald in feinen gelben Nadeln erstarrt und bei 75°—78° schmilzt.

Der Ester ist so unbeständig, dass er bei Versuchen, ihn umzukrystallisieren oder zu verseifen, sofort in Diketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$, zerfällt. Das Diketohydrinden bildet ein Mono- und Dihydrazon und ein Dioxim, die auf gewöhnlichem Wege darstellbar sind. Mit Natriumnitrit reagiert Diketohydrinden unter Bildung eines Isonitrosoproducts, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C:NOH$, das sich mit Hydroxylamin zu Triisonitrosodiketohydrin-

[1]) Annalen 256, 347.

den, $C_6H_4<\begin{matrix}C=NOH\\ \\ C=NOH\end{matrix}>C=NOH$, condensiert. Wenn man die oben genannte Natriumverbindung mit der doppelten Menge Alkohol und mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht β-Methyldiketohydrindencarbonsäureester, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$. Mit Benzaldehyd condensiert Diketohydrindon leicht zu Benzylidendiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>C=CH.C_6H_5$, das durch Kochen mit Alkalien in seine Componenten gespalten wird.

γ-Methyldiketohydrinden

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CHCH_3.$$

Analog dem Essigester reagiert nach Wislicenus und Kötzle[1]) der Propionsäureester mit Phtalsäureester und Natrium unter Bildung von Natriummethyldiketohydrinden.

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}+CH_2<\begin{matrix}CH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}+Na_2$$
$$=C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CNaCH_3+CO(OC_2H_5)_2+C_2H_5ONa+H_2.$$

Die Natriumverbindung krystallisiert aus heissem Wasser in schönen granatroten Nadeln.

Die wässrige Lösung wird durch Säuren entfärbt und scheidet das Methyldiketohydrinden als bald erstarrendes Oel ab, das im Vacuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert werden kann [Schmp. 84—85°]. Es bildet ein Monohydrazon (Schmp. 162—164°) und ein Dioxim (Schmp. 116—117°).

[1]) Annalen 252, 80.

Brom wirkt auf die essigsaure Lösung substituierend ein und bildet β-Brommmethyldiketohydrinden, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Br\\CH_3\end{matrix}$.

In der erwähnten Natriumverbindung ist das Metall durch Jodmethyl leicht gegen Methyl austauschbar unter Bildung des Dimethyldiketohydrindens,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix},$$

das bei 107—108° schmilzt und ein Dihydrazon bildet:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C=N_2H.C_6H_5\\C=N_2H.C_6H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Experimenteller Teil.

Die folgenden Versuche zeigen eine neue Darstellungsweise für Diketohydrindenderivate; dieselbe beruht auf der Beobachtung, dass die von Gabriel und Michael[1]) beschriebenen Phtalidverbindungen von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}C:CHX\\ \\ C:O\end{matrix}>O$ durch Einwirkung von Natriummethylat leicht in die Isomeren von der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CHX$, das sind Diketohydrindenderivate, übergehen. Das Phenyldiketohydrinden, welches aus Benzalphtalid entsteht und bisher nicht bekannt war, habe ich genauer untersucht.

Die Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Gabriel unternommen.

I.

Natriumphenyldiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>CNa\,C_6H_5.$$

Als Ausgangsmaterial diente das Benzalphtalid, $C_6H_4<\begin{matrix}C:CH\,.\,C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}>O$ [2]), welches durch Condensation

[1]) Ber. X, 391, 1551, 2199; XI, 1007.
[2]) Gabriel, Ber. XVIII, 3470.

von Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure bei Gegenwart geringer Mengen geschmolzenen Natriumacetats dargestellt wurde.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + CH_2 . C_6H_5 . CO_2H = CO_2 + H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C=CH . C_6H_5\\CO\end{matrix}>O .$$

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde es in dem nicht ganz reinen Zustande verwendet, in dem man es nach der ersten Krystallisation erhielt.

Bringt man 22 g Benzalphtalid in warmer, methylalkoholischer Lösung (200 ccm) mit 3 g Natrium, ebenfalls in Methylalkohol gelöst, zusammen, so wird die vorher farblose Flüssigkeit sofort tief dunkelrot, und es scheiden sich beim Erkalten feine rote Nadeln ab. Der Holzgeist wird auf dem Wasserbade vollständig verjagt und die zurückbleibende rote Masse mit heissem Wasser aufgenommen; beim Erkalten der Lösung scheiden sich rote Nadeln ab. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.2182 g Substanz gaben 0.0550 g NaCl.

Ber. für $C_{15}H_9O_2Na$		Gefunden
Na	9.42	9.91 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Benzol und Aether; sie bildet, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, das Natriumsalz des

β-Phenyl-α-γ-diketohydrindens,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH . C_6H_5.$$

Auf Zusatz einer Säure wird die wässrige Lösung der Natriumverbindung entfärbt und scheidet einen weissen, schlammigen Niederschlag ab, der mit Wasser

gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Aus der dunkelroten, alkoholischen Lösung erscheint der neue Körper in weissen, perlmutterartig glänzenden Blättern, die bei 145° schmelzen; er ist, wie ein Blick auf die Analysenzahlen zeigt, isomer mit Benzalphtalid.

Analysen:

I. 0.2134 g Substanz gaben 0.6344 g CO_2 und 0.0862 g H_2O.

II. 0.2000 g Substanz gaben 0.5899 g CO_2 und 0.0812 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_2$	Gefunden I.	II.
C	81.08	80.45	81.09 pCt.
H	4.50	4.51	4.48 »

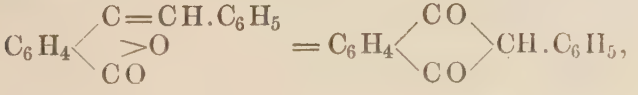
Zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1852 g Substanz in 35.11 g Benzol gelöst, bewirkten eine Depression von 0.13°.

II. 0.1966 g Substanz in 32.59 g Benzol gelöst bewirkten eine Depression von 0.138°.

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Moleculargewicht zu 203 (I), bezw. zu 218 (II), während die Formel $C_{15}H_{10}O_2$ 222 verlangt.

Da der Körper ein Hydrazon und ein Dioxim bildet, und die Eigenschaften zeigt, die man von der Atomconfiguration —CO—CH—CO— erwartet, musste ihm obige Constitution gegeben werden. Es ist also aus dem Benzalphtalid durch einfache Umlagerung hervorgegangen:



Die Ausbeute nach dem oben gegebenen Verfahren war vollständig quantitativ. Auch bei Anwendung von absolutem Aethylalkohol anstatt des Holzgeistes resultiert eine gute Ausbeute, doch wird dieselbe auf den vierten Teil reduciert, wenn man 96 prozentigen Alkohol benutzt. Bei einem solchen Versuche krystallisierten aus der stark eingeengten alkoholischen Mutterlauge bei starker Winterkälte grosse farblose Octaëder, die aus Wasser umkrystallisiert, sich durch den Schmelzpunkt (74 – 75°) als Desoxybenzoincarbonsäure erwiesen; es hat also in Folge des Wassergehaltes des Alkohols die von Gabriel und Michael[1]) beobachtete Umsetzung des Benzalphtalids mit wässrigem Alkali, d. h. Aufspaltung und Wasseraufnahme, stattgefunden:

$$C_6H_4\begin{cases} C=CHC_6H_5 \\ CO \end{cases}>O + H_2O = C_6H_4\begin{cases} CO-CH_2C_6H_5 \\ COOH, \end{cases}$$

Ausserdem bildet sich in geringeren Mengen Phenyldiketohydrinden beim Kochen von Benzalphtalid mit alkoholischem Kali und beim Verseifen der Ester der Desoxybenzoincarbonsäure mit alkoholischem Kali.

Zu letzterem Versuche stellte ich den

Desoxybenzoincarbonsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{cases} CO-CH_2-C_6H_5 \\ COOCH_3, \end{cases}$$

dar, indem ich in eine methylalkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff einleitete. Das Reactionsproduct wurde mit Soda gewaschen und mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein gelbliches Oel, das bald erstarrte und aus Alkohol in Krystallen anschoss.

[1]) Ber. XI, 1019.

Analyse:

0.1930 g Substanz gaben 0.5356 g CO_2 und 0.1048 g H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gefunden
C	76.12	75.68 pCt.
H	5.97	6.03 »

Das Phenyldiketohydrinden ist in Wasser nicht, in den übrigen Solventien in der Hitze leicht löslich; die Lösungen sind gelb bis rot gefärbt, die alkoholische Lösung zeigt die rote Farbe der Natriumverbindung. Concentrierte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf.

Der Körper zeigt das Verhalten einer starken Säure; er löst sich leicht in Alkalien und Ammoniak mit roter Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder unverändert gefällt. Aus Bariumcarbonat und Soda treibt er stürmisch Kohlensäure aus unter Bildung der entsprechenden Salze. Auch mit den Schwermetallen bildet das Diketon unlösliche Salze. Das Silbersalz ist unbeständig, das Bariumsalz rot, das Kupfersalz blaugrün.

Die stark sauren Eigenschaften des Phenyldiketohydrindens sind darauf zurückzuführen, dass das vertretbare Wasserstoffatom des Fünfringes an einem Kohlenstoffatom steht, welches mit drei negativen Complexen, nämlich zwei Carbonylen- und einer Phenylgruppe verbunden ist.

Meine Versuche, das Phenyldiketohydrinden zu reducieren, waren erfolglos. Erhitzt man es mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor mehrere Stunden bei 230° im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man als Reactionsproduct einen in weissen Nadeln krystallisierenden Körper, der saure Eigenschaften zeigt und der, nach

dem Schmelzpunkt (133°) zu schliessen, Dibenzylcarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 . CH_2 . C_6H_5\\COOH\end{matrix}$ ist. Die Ausbeuten jedoch waren so gering, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Seiner Ketonnatur entsprechend reagiert Phenyldiketohydrinden leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von

Phenyldiketohydrindenmonohydrazon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \text{———}>CH . C_6H_5\\ C=N . NH . C_6H_5,\end{matrix}$$

Die Verbindung entsteht, wenn man Phenyldiketohydrinden mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die rote Farbe verschwindet alsbald, und es fällt ein gelber Niederschlag. Beim Erkalten erstarrt derselbe zu einem Krystallbrei. Aus Eisessig oder viel absolutem Alkohol umkrystallisiert, erscheint das Hydrazon in feinen, etwas verfilzten gelben Nadeln, die bei 170—174° schmelzen. Concentrierte Schwefelsäure löst sie mit blaugrüner Farbe.

Analysen:

I. 0.1734 g Substanz gaben 0.5069 g CO_2 und 0.0836 g H_2O,

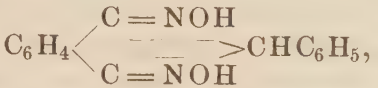
II. 0.2004 g Substanz gaben 0.5880 g CO_2 und 0.0972 g H_2O,

III. 0.2004 g Substanz gaben 15.05 ccm N bei 751 mm Barometerstand und 19.5°.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2O$	Gefunden I.	II.	III.	
C	80.73	—	79.73	80.20	pCt.
H	5.12	—	5.30	5.38	»
N	8.97	8.54	—	—	»

Die Anwesenheit zweier Carbonylgruppen tritt bei der Einwirkung von Hydroxylamin hervor. Zur Darstellung des

Phenyldiketohydrindendioxim,



wurde 1 g Diketon mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda in 50 prozentigem Alkohol (20 ccm) gelöst und so lange am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die rote Farbe verschwunden und ein weisser flockiger Niederschlag ausgefallen war. Dieser wurde filtriert und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser gewaschen. Aus absolutem Alkohol erhält man kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 193—196°.

Analysen:

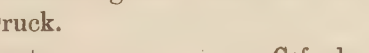
I. 0.2258 g Substanz gaben 0.5930 g CO_2 und 0.1030 g H_2O.

II. 0.2120 g Substanz gaben 20.95 ccm N bei 20° und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	71.42	71.62	—	pCt.
H	4.78	5.06	—	»
N	11.11	—	11.33	»

Das Dioxim löst sich in Alkalien mit gelber Farbe auf; Versuche, aus dieser Lösung durch Einwirkung von Jodmethyl einen Aether darzustellen, waren erfolglos.

Phenylmethyldiketohydrinden,



Das Natrium in der oben beschriebenen roten Natriumverbindung ist sehr leicht austauschbar; erhitzt

man dieselbe in methylalkoholicher Lösung mit Jodmethyl im Ueberschuss einige Stunden am Rückflusskühler oder lässt man die Lösung der Componenten im verschlossenen Gefässe ca. 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheiden sich würfelförmige, farblose, durchsichtige Krystalle ab; sie werden abfiltriert, durch Waschen mit Wasser von Jodnatrium befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Der Körper schmilzt bei 154—155°.

Analysen:

I. 0.1916 g Substanz gaben 0.5676 g CO_2 u. 0.0910 g H_2O.

II. 0.1762 g Substanz gaben 0.5272 g CO_2 u. 0.0860 g H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$.	Gefunden I.	II.
C	81.34	80.80	81.60 pCt.
H	5.08	5.25	5.42 »

Die Ausbeute betrug nie über 50 pCt.; auch durch Erhitzen im Einschlussrohr oder noch vergrösserten Ueberschuss an Jodmethyl konnte dieselbe nicht verbessert werden.

Saure Eigenschaften besitzt das Methylphenyldiketohydrinden nicht mehr; es ist in Alkalien unlöslich.

Die Sauerstoffatome der Ketongruppen sind gegen Chlor nicht austauschbar; Phosphorpentachlorid ist ohne jede Einwirkung.

Analog in Darstellungsweise und Eigenschaften ist der beschriebenen Methylverbindung das

Aethylphenyldiketohydrinden,

$$-C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Der Körper wird aus absolutem Alkohol in weissen glänzenden Blättern erhalten, die bei 103—105° schmelzen.

Analyse:

0.2024 g Substanz gaben 0.6032 g CO_2 und 0.1042 g H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_2$	Gefunden
C	81.60	81.29 pCt.
H	5.60	5.72 »

Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$$

2.2 g Natriumphenyldiketohydrinden und 2.5 g Chloressigsäureester werden in 4 ccm absolutem Alkohol gelöst und etwa zwei Stunden am aufsteigenden Kühler auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung schiessen lange weisse Prismen an, die abgesogen und mit Wasser gewaschen werden. Die Ausbeute betrug 50 pCt. Die alkoholische Lösung büsste nie etwas von ihrer roten Farbe ein, obgleich der Ueberschuss an Chloressigester und die Reactionsdauer vielfach variiert wurden. Der Körper schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 104°.

Analyse:

0.2098 g Substanz gaben 0.5666 g CO_2 und 0.1010 g H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_4$	Gefunden
C	74.02	73.66 pCt.
H	5.19	5.36 »

Auf analoge Weise gedachte ich mit Hülfe des Chlorameisensäureesters zur Phenyldiketohydrindencarbonsäure zu gelangen; doch waren alle hierauf gerichteten Versuche erfolglos; in alkoholischer Lösung zersetzte sich der Chlorameisensäureester und bei Benutzung von wasserfreiem Aether oder Benzol traten die Componenten gar nicht in Reaction.

Verseifung des Phenyldiketohydrindenessigsäureesters.

Erwärmt man den Ester mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so färbt sich die Flüssigkeit rot bis violett, und der Ester geht vollständig in Lösung. Fügt man nach dem Erkalten Salzsäure hinzu, so wird die Lösung entfärbt und scheidet eine farblose Emulsion ab, die sich zu einem gelben Oel verdichtet. Dieses erstarrt erst in 24—48 Stunden zu einer amorphen Masse; dieselbe löst sich in Alkalien und Ammoniak mit rötlicher Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt; sie stellt also wahrscheinlich die dem Ester entsprechende Säure dar. Sie ist in Wasser schwer, in allen anderen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, liess sich jedoch nie in Krystallform gewinnen; bei den Versuchen resultierte vielmehr entweder ein amorphes Pulver (Schmp. 167—171°) oder eine zähe Schmiere. Da auch das Silbersalz nicht beständig war, musste auf eine Analyse verzichtet werden. Dieselben unerquicklichen Producte entstanden auch, als ich den Ester mit Salzsäure im Einschlussrohr bei 100° erhitzte, oder die Verseifung mit wässrigem Alkali ausführte.

Auch die Halogene Brom und Chlor vermögen leicht das vertretbare Wasserstoffatom des Fünfringes zu ersetzen. Zur Darstellung des

Phenylbromdiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Br\\C_6H_5\end{matrix},$$

werden zu 2.2 g Phenyldiketohydrinden, die in 15 ccm Chloroform gelöst sind, 1.6 g Brom, ebenfalls in 15 ccm Chloroform suspendiert, hinzugesetzt. Die Farbe des

Broms verschwindet nach kurzer Zeit, besonders, wenn man die Reaction durch Umschütteln beschleunigt. Die Lösung erwärmt sich spontan unter Bromwasserstoffentwicklung. Man setzt noch einen kleinen Ueberschuss von Brom hinzu, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Nachdem das Chloroform an der Luft verdampft ist, hinterbleibt ein gelblicher Krystallbrei, der abgesogen, mit Alkohol gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert wird. Man erhält weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, die Analysenzahlen weisen auf einen Körper $C_{15}H_9O_2Br$.

I. 0.2160 g Substanz gaben 0.1218 g AgBr.

II. 0.1952 g Substanz gaben 0.4256 g CO_2 und 0.0544 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_9C_2Br$	Gefunden I.	II.
C	59.80	—	59.4 pCt.
H	2.99	—	3.09 »
Br	26.57	26.50	—

Die Constitution des Körpers ist offenbar

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}Br\\C_6H_5\end{matrix},$$

da er keine sauren Eigenschaften mehr zeigt und wie später ersichtlich wird, das Halogen austauschbar ist; auch weist die Analogie mit dem von W. Wislicenus[1]) beschriebenen Methylbromdiketohydrinden auf diese Constitution hin.

Phenylchlordiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CClC_6H_5.$$

Diese dem oben beschriebenen Bromproduct völlig analoge Verbindung erhielt ich, als ich in der Absicht,

[1]) loc. cit.

die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen durch Chlor zu ersetzen, Phenyldiketohydrinden (2.2 g) mit Phosphorpentachlorid (5 g) zusammenbrachte. Als Verdünnungsmittel diente Phosphoroxychlorid. Die Mischung wurde so lange im Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie vollkommen flüssig und klar war und keine Salzsäureentwicklung mehr stattfand. Sodann wurde die Flüssigkeit in kaltes Wasser gegossen, in dem sich das Chlorid als gelbes Oel abschied, das bald erstarrte. Aus heissem absoluten Alkohol schiesst der Körper in schönen gelben Nadeln an, die bei 114—116° schmelzen. In Wasser unlöslich, ist er in den anderen Solventien leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit grüner Farbe auf.

Analyse:

0.1902 g Substanz gaben 0.1019 g AgCl.

Ber. für $C_{15}H_9O_2Cl$		Gefunden
Cl	13.84	13.52 pCt.

Während in der Natriumverbindung das Metall sehr leicht austauschbar war — negativen Erfolg hatte ich ausser dem erwähnten mit Chlorameisensäureester nur noch bei der Condensation mit Aethylenbromid — zeigen die Halogenverbindungen grosse Beständigkeit. Mit Cyankali in alkoholischer Lösung erhitzt, reagiert weder Brom- noch Chlorphenyldiketohydrinden; erhitzt man diese Verbindungen mit alkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden im zugeschmolzenen Rohr bei 200 bis 220°, so erhält man minimale Mengen eines Halogen und Stickstoff enthaltenden Körpers, die zur weiteren Untersuchung leider nicht ausreichten. Ueberraschend dagegen ist die Leichtigkeit, mit der Chlorphenyldiketohydrinden mit Anilin reagiert unter Bildung von

Phenyldiketohydrindenanilid,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_5\\HNC_6H_5\end{matrix}.$$

Giebt man zu 2.5 g Chlorid 1 g Anilin und erwärmt auf dem Wasserbade, so geht das erstere sehr bald in Lösung; nach fortgesetztem kurzen Erwärmen erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen schwarzen Krystallbrei, der sich in einem Ueberschuss von Anilin nicht mehr auflöst. Man reinigt den Körper durch Krystallisation aus Eisessig oder viel absolutem Alkohol; in beiden Fällen erscheint er in dünnen goldglänzenden Blättchen, die bei 210—211° schmelzen. In Wasser und Alkalien ist er unlöslich. Concentrierte Schwefelsäure löst ihn mit violetter Farbe.

Analysen:

I. 0.2190 g Substanz gaben 0.6444 g CO_2 und 0.0984 g H_2O.

II. 0.2148 g Substanz gaben 9.25 ccm N bei 25° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2$	Gefunden I.	II.	
C	80.51	80.25	—	pCt.
H	4.78	4.99	—	»
N	4.47	—	4.83	»

Bisphenyldiketohydrinden,

$$\begin{matrix}C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CC_6H_5\\ \vdots\\C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CC_6H_5\end{matrix}.$$

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Phenyldiketohydrinden gasförmige salpetrige Säure, so wird die Lösung allmählich entfärbt und nach dem Erkalten und Einengen krystallisiert aus derselben ein weisser

Körper in lanzetlich geformten Nadeln aus; man reinigt dieselben durch Umkrystallisation aus Eisessig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 208°. Der neue Körper ist ein Oxydationsproduct und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$2\,C_{15}H_{10}O_2 + 2\,HNO_2 = C_{30}H_{18}O_4 + 2\,H_2O + 2\,NO.$$

Analyse:

0.2094 g Substanz gaben 0.6243 g CO_2 und 0.0806 g H_2O.

Ber. für $C_{30}H_{18}O_4$		Gefunden
C	81.44	81.20 pCt.
H	4.07	4.27 »

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Phenyldiketohydrinden und Natriumnitrit in verdünnter alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler erwärmt; das saure Phenyldiketohydrinden macht die salpetrige Säure aus ihrem Natriumsalz frei und reagiert mit derselben in der angegebenen Weise. Die nitrösen Gase sieht man durch den Kühler entweichen. Am bequemsten gelangte ich zu dem Körper, wenn ich zu einer siedenden alkoholischen Lösung von Phenyldiketohydrinden Amylnitrit gab, bis die rote Farbe verschwunden und das Bisphenyldiketohydrinden ausgefallen war.

Dinitrophenyldiketohydrinden, $C_{15}H_8(NO_2)_2O_2$.

In 5 ccm gut gekühlter rauchender Salpetersäure trägt man portionsweise 1 g Phenyldiketohydrinden ein, das sich mit schwacher Braunfärbung in der Säure löst. Die Lösung giesst man in kaltes Wasser, in dem sich ein im Anfang oft noch schleimiger und zäher Niederschlag absetzt. Derselbe wird dekantiert und bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit Wasser ge-

waschen. Aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt die neue Verbindung bei 128 — 131° unter schwacher Bräunung und Gasentwicklung; einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, verpufft sie mit leichtem Knall. Wie eine Stickstoffbestimmung zeigte, waren zwei Nitrogruppen eingetreten.

Analyse:

0.2064 g Substanz gaben 16.9 ccm N bei 22.5° und 765 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_8N_2O_4$	Gefunden
N 8.97	9.36 pCt.

Die Reduction des Dinitrokörpers mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure ergab keinen Erfolg. Ebensowenig erhielt ich ein Reductionsproduct, als ich in eine alkoholische ammoniakalische Lösung von Dinitrophenyldiketohydrinden Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleitete und die Lösung im zugeschmolzenen Rohr bei 100° vier Stunden erhitzte. Es konnte nach dem Oeffnen des Rohres nur unterschwefligsaures Ammonium in grosser Menge nachgewiesen werden.

Auch die Versuche, das Dinitrophenyldiketohydrinden mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat zu oxydieren, waren vergeblich.

II.

Methyldiketohydrinden,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH\,.\,CH_3.$$

Da die Umlagerung des Benzalphtalids in Phenyldiketohydrinden so vollständig und leicht von statten gegangen war, lag der Gedanke nahe, Analoge des Benzalphtalids der Einwirkung von Natriummethylat

zu unterwerfen. Ich wählte zunächst um so lieber das Aethylidenphtalid, als dieses bei analoger Umlagerung in ein schon bekanntes Product übergeben musste, in das Methyldiketohydrinden:

$$C_6H_4\begin{cases} C{=}CH\,.\,CH_3 \\ CO \end{cases}O \quad = \quad C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}CHCH_3.$$

Da diese Verbindung W. Wislicenus[1]) bereits durch Condensation von Phtalsäureester und Propionsäureester bei Gegenwart von Natrium erhalten hatte, konnte ich somit eine Controlle für den Verlauf der Umlagerung erhalten.

Das Aethylidenphtalid stellte ich nach der Vorschrift von Gabriel und Michael[2]) aus Phtalsäureanhydrid und Bernsteinsäure bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat dar[3]).

$$C_6H_4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}O + (CH_2)_2(CO_2H)_2 = 2\,CO_2 + H_2O + C_6H_4\begin{cases} C{=}CHCH_3 \\ CO. \end{cases}O$$

Sodann wurden 1.6 g Aethylidenphtalid in Methylalkohol gelöst und am Rückflussrohr im Sieden gehalten. Zu dieser Lösung giebt man concentriertes Natriummethylat [0.5 g Natrium enthaltend]. Die Lösung bleibt zunächst klar, wird dann gelb und nach etwa einstündigem Kochen scharlachrot, während beim Benzalphtalid die Rotfärbung, das Zeichen der vollendeten Umlagerung, im Augenblick des Zusammentreffens mit Natriummethylat eingetreten war. Bedingung für die Umlagerung des Aethylenphtalids ist die Anwendung absolut

[1]) loc. cit.

[2]) Ber. XIX, 838.

[3]) Die für 100 g Phtalsäureanhydrid angegebene Menge von 30 g Natriumacetat wurde auf 2 g reduciert.

reinen Materials; bei einem Versuche mit nicht umkrystallisiertem Aethylidenphtalid trat nach tagelangem Kochen keine Umlagerung ein.

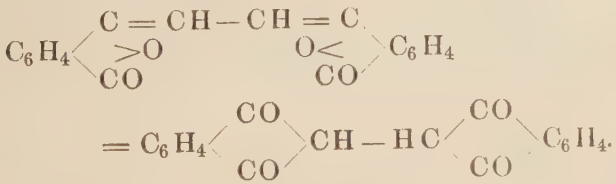
Von der scharlachroten Lösung wird der Methylalkohol verdampft und der feste rote Rückstand mit Wasser aufgenommen; aus dieser Lösung krystallisiert das Natriummethyldiketohydrinden, wie Wislicenus angegeben, in schönen granatroten Nadeln. Das freie Methyldiketohydrinden erhielt ich aus der Natriumverbindung durch Fällen mit Salzsäure; es erscheint als ein gelbes Oel, das bald fest wird und aus Alkohol krystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 82 – 84° gefunden, anstatt bei 84 — 86°.

Zur vollständigen Identificierung des Umlagerungsproductes mit dem von Wislicenus erhaltenen Methyldiketohydrinden stellte ich noch das Monohydrazon dar, das im Schmelzpunkt (162 —163°), äusserem Ansehen und Eigenschaften mit dem von Wislicenus beschriebenen Methyldiketohydrindenmonohydrazon übereinstimmte.

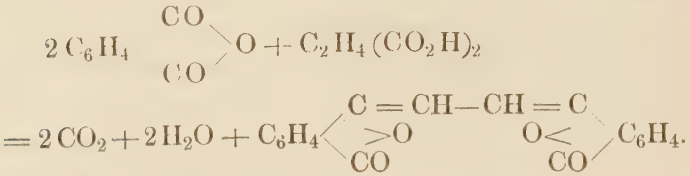
III.

Bisdiketohydrinden,

Das Bisdiketohydrinden entsteht durch Umlagerung des Aethindiphtalids nach folgender Gleichung:



Das Aethindiphtalid gewann ich nach Gabriel und Michael[1]) durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und geschmolzenem Natriumacetat (auch hier wurde die angegebene Menge des letzteren von 16 g auf 1 g reduciert).



Die Umlagerung wird sodann in der Weise ausgeführt, dass man zu 1.3 g Aethindiphtalid, in 30 ccm Methylalkohol aufgeschwemmt, 20 ccm Methylalkohol (0.6 g Natrium enthaltend) hinzugiebt. Sofort tritt eine tiefviolette bis schwarze Farbe auf. Den Holzgeist verjagt man auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf. Hierbei bleibt ein Teil ungelöst, den man absaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Er stellt dann feine ziegelrote Nadeln dar, die bei 350° noch nicht schmelzen und die in Wasser, Alkohol, Eisessig, Alkalien und Säuren unlöslich sind. Dieser Körper (etwa 20 pCt des angewandten Phtalids) ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

Das dunkelviolett gefärbte Filtrat versetzt man mit verdünnter Salzsäure, die einen flockigen violetten Niederschlag erzeugt. Derselbe wird mit Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Er schiesst daraus in langen dunkelvioletten Nadeln an, die ebenfalls bei 350° noch nicht schmelzen.

[1]) Ber. X, 1558.

Analysen:

I. 0.1852 g Substanz gaben 0.5042 g CO_2 und 0.0652 g H_2O.

II. 0.2355 g Substanz gaben 0.6430 g CO_2 und 0.0784 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$	Gefunden I.	II.
C	74.48	74.25	74.48 pCt.
H	3.44	3.91	3.70 »

Das Bisdiketohydrinden ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich; in Alkalien löst es sich wie in Ammoniak mit violetter Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Die Ausbeute betrug 1 g Bisdiketohydrinden aus 2.5 g Aethindiphtalid.

Die vorliegenden Untersuchungen sind im Sommersemester 1892 und im Wintersemester 1892/93 im ersten chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Teilnahme, die er der Arbeit zuwandte, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich dem Director des Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Fischer, für das meinen Untersuchungen bewiesene Interesse zu vielem Danke verpflichtet.

Thesen.

I.

Die Einteilung der chemischen Elemente in zwei Klassen ist nicht streng durchführbar.

II.

Der Zustand der Lösungen ist in ausgedehntem Maasse mit dem Zustande der Gase vergleichbar.

III.

Die Bildung des Realgymnasiums ist eine bessere Vorbereitung für das Studium der Naturwissenschaften, als die des humanistischen Gymnasiums.

Vita.

Natus sum, Felix Nathanson, die V. mensis Aprilis a. h. s. LXX. in oppido, quod Weissenhöhe vocatur, patre Samuel, matre Amalia, e gente Meyer, quam praematura morte mihi ereptam valde lugeo. Fidei addictus sum mosaicae.

Primis litterarum elementis domi imbutus puer novem annorum inter discipulos gymnasii urbis, quae Konitz appellatur, receptus, quod cum per undecim annos frequentassem, testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde civibus Universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus per sex semestria studiis me dedi cum aliis tum chemicis, physicis, philosophicis.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis virorum praeclarissimorum interfui Fischer, de Hofmann (†), Rammelsberg, Ruedorff.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Consentius, Gabriel, Grunmach, Fischer, Fock, de Hofmann (†), de Knorre, König, Liebermann, Lampe, Landolt, Paalzow, Rammelsberg, Ruedorff, Tiemann, Zeller.

Quibus viris omnibus optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.